

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-196535**(43)Date of publication of application : **12.07.2002**

(51)Int.Cl.

G03G 9/087**G08K 5/00****G08L 23/26****G03G 9/097****G03G 9/09**(21)Application number : **2000-394553**(71)Applicant : **CANON INC**(22)Date of filing : **26.12.2000**(72)Inventor : **ICHIKAWA YASUHIRO****(54) TONER AND HEAT FIXING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner excellent in triboelectric chargeability, fixability, color mixing property and glossiness and capable of forming an image having high image density, high saturation and superior transparency.

SOLUTION: The toner contains at least a bonding resin and a colorant. The bonding resin has an α -olefin-cycloolefin copolymer synthesized using at least an α -olefin monomer and a cycloolefin monomer, the α -olefin-cycloolefin copolymer has carboxyl groups and/or acid anhydride groups and the toner has 2-80 mgKOH/g acid value.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-196535

(P2002-196535A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターム ⁸ (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|-----------------------|
| G 0 3 G 9/087 | | C 0 8 K 5/00 | 2 H 0 0 5 |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 L 23/26 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 23/26 | | G 0 3 G 9/08 | 3 2 1 |
| G 0 3 G 9/097 | | | 3 4 4 |
| 9/09 | | | 3 6 1 |
| 審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 18 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-394553(P2000-394553)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 市川 泰弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA21 AB04 CA13 CA18

CA21 CA25 DA01 EA05 EA07

EA10

4J002 BB211 EZ006 FI096

(54) 【発明の名称】 トナー及び加熱定着方法

(57) 【要約】

【課題】 摩擦帯電性、定着性、複色性、光沢性に優れ、さらに高画像濃度かつ彩度が高く透明性に優れた画像形成が可能なトナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤を含有するトナーであって、該結着樹脂は、少なくとも α -オレフィン系モノマーと環状オレフィン系モノマーとを用いて合成された α -オレフィン-環状オレフィン共重合体を有しており、該 α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシル基及び/又は酸無水物基を有しており、該トナーは、2~80mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2002-196535

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤を含有するトナーであって、

該結着樹脂は、少なくとも α -オレフィン系モノマーと環状オレフィン系モノマーとを用いて合成された α -オレフィン-環状オレフィン共重合体を有しており、

該 α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有しており、

該トナーは、2～80mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーは、2～50mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーは、5～40mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 該カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、少なくとも α -オレフィン系モノマーと環状オレフィン系モノマーとカルボキシル基及び／又は酸無水物基含有モノマーとを用いて合成された共重合体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシル基及び／又は酸無水物基含有モノマーによってグラフト変性されたグラフト変性共重合体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体の環状オレフィン重合体が、シクロヘキセンもしくはノルボルネンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該 α -オレフィン-環状オレフィン中の α -オレフィンと環状オレフィンとの比が40：60～98：2であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該 α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、該トナー中に30%以上含有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 該トナーは有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該有機金属化合物は、有機金属錯化合

2

ら選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項10に記載のトナー。

【請求項12】 該金属は、アルミニウム又はカルシウムであることを特徴とする請求項11に記載のトナー。

【請求項13】 該トナーは、該着色剤として顔料粒子を含有しているカラートナーであり、該トナー中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該トナーは、該着色剤として顔料粒子を含有しているカラートナーであり、該トナー中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7 μ m以下であり、0.1～0.5 μ mの粒径の顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8 μ m以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有している粒度分布を有していることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該トナーは、少なくとも該結着樹脂と該着色剤とを溶融混練して混練物を得る混練工程、及び得られた混練物を粉碎する粉碎工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該トナーは、該着色剤としてイエロー顔料、シアン顔料及びマゼンタ顔料からなるグループから選択されるカラー顔料を含有するカラートナーであり、該カラートナーは、マルチカラー画像又はフルカラー画像を形成するために用いられることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 記録材上に形成されているトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤を含有しており、

該結着樹脂は、少なくとも α -オレフィン系モノマーと環状オレフィン系モノマーとを用いて合成された α -オレフィン-環状オレフィン共重合体を有しており、該スチレン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有しており、

該トナーは、2～80mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とする加熱定着方法。

【請求項18】 該カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、2～50mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とする請求項17に記載の加熱定着方法。

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開2002-196535

3

ン系モノマーと環状オレフィン系モノマーとカルボキシル基及び／又は酸無水物基含有モノマーとを用いて合成された共重合体であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項21】 該トナーは、カルボキシル基及び／又は酸無水物基含有モノマーによってグラフト変性されたグラフト変性共重合体であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項22】 該カルボキシル基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体の環状オレフィン重合体が、シクロヘキセンもしくはノルボルネンであることを特徴とする請求項17乃至21のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項23】 該 α -オレフィン-環状オレフィン中のエチレンと環状オレフィンとの比が40:60～98:2であることを特徴とする請求項17乃至22のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項24】 該 α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、該トナー中に30%以上含有していることを特徴とする請求項17乃至23のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項25】 該トナーは有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項17乃至24のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項26】 該有機金属化合物は、有機金属錯化合物又は有機金属塩であることを特徴とする請求項25に記載の加熱定着方法。

【請求項27】 該有機金属化合物は、金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項26に記載の加熱定着方法。

【請求項28】 該金属は、アルミニウム又はカルシウムであることを特徴とする請求項27に記載の加熱定着方法。

【請求項29】 該トナーは、該着色剤として顔料粒子を含有しているカラートナーであり、該トナー中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7 μ m以下であることを特徴とする請求項17乃至28のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項30】 該トナーは、該着色剤として顔料粒子を含有しているカラートナーであり、該トナー中の該顔料粒子は、個数平均粒径が0.7 μ m以下であり、0.1～0.5 μ mの粒径の顔料粒子を60個数%以上含有

4

られた振線物を粉碎する粉碎工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項17乃至30のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項32】 該トナーは、該着色剤としてイエロー顔料、シアン顔料及びマゼンタ顔料からなるグループから選択されるカラー顔料を含有するカラートナーであり、該カラートナーは、マルチカラー画像又はフルカラー画像を形成するために用いられることを特徴とする請求項17乃至31のいずれかに記載の加熱定着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はトナーおよび加熱定着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、デジタル化された複写機、特にデジタル化されたフルカラー複写機が注目されており、広く市場に展開しつつある。

【0003】その一般的カラー画像形成方法は、原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーは重ね合わされ、定着によって最終のフルカラー画像が得られる。定着方法としては、熱ロール定着方法が装置の簡便さなどから幅広く利用されている。これは、熱源を有する加熱ロールと圧力を印加するための弾性体からなるロールの間を、トナー像が転写され画像が形成された記録材を通過させ、トナーを溶融させて紙等から構成される記録材に定着する方法であり、トナーが加熱ローラーに接触し溶融した後に加えられた圧力によって紙等に定着されるものである。この場合、加熱ローラーで溶融されたトナーは軟化し、容易に変形を起こす。溶融状態となったトナーは紙のみならず加熱ローラーに対しても接着し、いわゆるオフセット現象を発生する問題を有している。

【0004】特に、複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性は極めて重要な要素である。

【0005】すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の高いカラートナーでなければならない。

【0006】これらを満足しうるカラートナーとして、

BEST AVAILABLE COPY

5

ャーブメルト性を有しており、シリコンオイル塗布が可能なシリコンゴムローラーとの組み合わせにおいて、定着時完全熔融に近い状態までトナー形状が変化し、好ましい光沢性及び色再現性が得られる。

【0008】これらの効果は、トナーの定着特性として、結着樹脂の粘弾性特性における弾性項よりも粘性項を重視することを意味している。すなわち、加熱時、トナーはより粘性体として挙動し熱溶解性が増し、光沢性も得られることになる。

【0009】しかし、このような粘性項重視の結着樹脂設計は、必然的に熱溶解時の分子間凝集を低下せしめることになり定着装置通過時、熱ローラーへのトナーの付着性も増すことになる。これらは高温オフセット現象を起こし易くするものである。

【0010】また、カラー画像のように画像面積が大きく、普通紙の如き支持体上のトナー保持量も、白・黒複写画像に比べて倍段に多いカラー複写を、複写し続けると、定着ローラー表面は荒れた状態となり徐々にローラーの成型性が低下する。

【0011】上記の問題点を解決或は軽減すべく種々の方策がトナーで試みられているが、例えば特開昭55-60960号公報、特開昭57-208559号公報、特開昭58-11953号公報、特開昭58-14144号公報及び特開昭60-123852号公報等に記載のごとく、剥離性を増すために、トナー中に離型性成分である低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、ワックス、高級脂肪酸などを添加する方法も行われている。これらの方法は、オフセット防止には効果がある反面、耐オフセットに充分効果を発揮する多量の含有はメインの結着樹脂との相溶性が悪くなり、例えば、カラートナーのOHP画像の透明性が損なわれる；帯電特性が不安定になる；耐久性が低下する；といった悪影響も認められ、充分なものとはいえない。

【0012】特開昭47-12334号公報、特開昭57-37353号公報及び特開昭57-208559号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、ジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体とを含む単量体成分とより得られる非線状共重合体よりなるポリエステルをバインダーとして含有するトナーが提案されている。この技術は、エーテル化ビスフェノール単量体とジカルボン酸単量体とよりなるポリエステルを、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む多量の単量体成分により架橋することによって得られるポリエステルをバインダーとし

(4)

特開2002-196535

6

レベルではあるが、上述のごとく定着性、シャープメルト性に難があるため、該ポリエステルを用いたフルカラートナーの重ね合わせによる複色性や色再現性は充分ではない。

【0013】特開昭57-109825号公報、特開昭62-78568号公報、特開昭62-78569号公報、さらに本出願人による特開昭59-7960号公報、特開昭59-29256号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、長鎖脂肪族炭化水素を導入したジカルボン酸単量体やその他のジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び／又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む単量体成分とより得られる非線状共重合体であって、その側鎖に炭素数3～22の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリエステルをバインダーとして含有するトナーを開示したが、これらのポリエステル樹脂は高速複写用トナーを目的としたことが主であり、樹脂の粘弾性特性としては、前述した粘性重視ポリエステルとはまったく逆に、弾性を強化し、ローラーへの高温オフセットを著しく低下せしめたものである。そして、定着時、熱ローラーの加圧及び加熱をできる限り高め、トナーを半熔融の状態にて転写紙の繊維の間へ押し込み、加圧・加熱定着を行い、該目的を達成しようとするものである。

【0014】それゆえ、カラー複写に必要なトナー層が熔融し連続皮膜を形成し、平滑面を得るということはほとんど出来ず、定着したトナーは、転写紙上で粒状状態で存在し、得られるカラー画像はくすんだものとなり彩度にとぼしい。OHP画像はトナー粒子表面で光が散乱、拡散してしまい、ほとんど光を透過せず、実用上問題がある。

【0015】また、特開平2-73366号公報や特開平1-224776号公報において、耐高温オフセット性にすぐれ、かつ、カラー複写に適用可能な新規なポリエステル樹脂が開示されているが、該樹脂はなるほど、従来のカラートナー用樹脂よりは勝っているが、定着ローラーへのオフセット防止効果が発揮するのはせいぜい繰り返し複写2～5万枚程度であり、さらに改善する必要がある。該ポリエステルは帯電的には低湿低湿環境と高温高温環境の間で帯電量の差が大きく、繰り返し複写後のカラー画像において低湿側で濃度が若干低くなる傾向があり、高温側では、トナー飛散やカブリが生ずることもある。

【0016】また、特開平9-101631号公報においては、環状構造をもつポリオレフィン樹脂で分子量の規定がなされているが、これだけでは定着性が不十分で

BEST AVAILABLE COPY

(5)

特開2002-196535

7

材に対する付着力が十分で、十分な混色性を有するトナーおよび加熱定着方法を提供することである。

【0018】さらに、本発明の目的は、充分な摩擦帯電性を有するトナーを提供することである。

【0019】さらにまた、本発明の目的は、画像品質を著しく高めることが可能な光沢性が高いトナーおよび加熱定着方法を提供することである。

【0020】さらにまた、本発明の目的は、高温オフセットが十分に防止され、定着可能温度域が広いトナーおよび加熱定着方法を提供することである。

【0021】さらにまた、本発明の目的は、繰り返しの定着通紙によっても耐オフセット性が維持され、定着ローラーへの巻き付きが発生し難いトナーおよび加熱定着方法を提供することである。

【0022】さらにまた、本発明の目的は、現像器内、すなわち現像スリーブ、ブレード、塗布ローラーの如き部品へのトナー融着が生じ難いトナーを提供することである。

【0023】さらにまた、本発明の目的は、感光体表面にフィルミンクが生じ難いトナーを提供することである。

【0024】さらにまた、本発明の目的は、着色剤の分散性が良好なトナーを提供することである。

【0025】さらにまた、本発明の目的は、着色力が高く、高画像濃度が得られるトナーおよび加熱定着方法を提供することである。

【0026】さらにまた、本発明の目的は、彩度が高く透明性にすぐれたトナーおよび加熱定着方法を提供することである。

【0027】さらに、本発明の目的は、保存性が良好で、オフセットの発生が少なく、更に巻き付き現象が発生することのないトナーを提供することにある。

【0028】さらに本発明の別の目的は、繰り返しの複写において変化の小さい耐久性の高いトナーを提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤を含有するトナーであって、該結着樹脂は、少なくとも α -オレフィン系モノマーと環状オレフィン系モノマーを用いて合成された α -オレフィン-環状オレフィン共重合体を有しており、該 α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシル基及び/又は酸無水物基を有しており、該トナーは、2～80mg KOH/gの酸価を有していることを特徴とするトナーに関する。

8

【0031】本発明によれば、トナー中に、結着樹脂として α -オレフィン-環状オレフィン共重合体を有しており、該 α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシル基及び/又は酸無水物基を有しており、該トナーは、2～80mg KOH/gの酸価を有していることがトナーの画質、定着性、オフセット防止性を改善する方法と考えられた。

【0032】本発明は、こうした知見により完成されたものである。これらの特性を満足する結着樹脂を用いたトナーは、高品位、即ち定着強度、オフセット防止性、ヒートレスポンス性に優れ、特に社会的要請である電子写真式複写機及びプリンターの省電力化、高速化、小型化にその特徴を発揮できるものとなる。

【0033】

【発明の実施の形態】結着樹脂が α -オレフィンモノマーと環状オレフィンモノマーとの共重合体を有するトナーを用いることにより、樹脂の密度が高くて硬いため、高温下でのブロッキングがなく、キャリア、現像スリーブ、感光体等へのスペント、フィルミンク等の汚染がないため、保存性や耐久性が向上できる。即ち、融点が低く定着性の良好な α -オレフィン成分と、密度が高く硬い成分である環状オレフィン成分との両方の特性を有しているため、定着性と耐オフセット性が両立でき、耐巻き付き性も良好となる。また環状オレフィン成分を構成成分とするので、キャリア、現像スリーブ、感光体等へのスペント、フィルミンク等の汚染が少ない。

【0034】また、より広い定着温度を確保することができ、更に、フィルム状の定着装置を用いた場合の大きな曲率を有する定着装置においても、巻き付きの問題が発生することがない。さらに、離型効果のために用いる定着用オイルの使用量も減少させることが可能となった。

【0035】当該オレフィン系共重合体は、炭素数が2～12、好ましくは2～6の低級アルケン、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン（広義には非環式オレフィン）と、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキセン等の少なくとも1つの二重結合を有する炭素数が3～17、好ましくは5～12の環式及び/又は多環式化合物（環状（シクロ）オレフィン）、特に好ましくはエチレンとシクロヘキセン又はノルボルネンとの共重合体であり、無色透明で高い光透過率を有するものである。

【0036】本発明の α -オレフィンと環状オレフィンモノマーとの共重合体を得るための合成触媒としては、チーグラ-触媒、ナッタ触媒、チーグラ-ナッタ触

BEST AVAILABLE COPY

9

ット温度域及び透明度である。これらはモノマー/コモノマー、即ちコポリマー中のモノマー相互の比、分子置、分子置分布、ハイブリッドポリマー、ブレンド及び添加物の選択によって有利に調整することができるが、従来、これらの調整のみでは、帯電能力および定着性能が不十分であって、特に加熱定着時における問題が大きかった。

【0038】また、 α -オレフィンと環状オレフィンの反応仕込モル比は、目的とする環状構造を有するオレフィン系重合体により、広範囲で変化させることができ、特に限定されないが、好ましくは40:60~98:2に調整される。その理由としては、環状オレフィン部分が α -オレフィン部分に対して2倍を超える場合、低温定着性がやや劣る傾向が見られ、樹脂の粘性が不足して他の樹脂と併用した場合分離しやすくなる。定着のためのエネルギー消費量が大幅に節減されることも期待できる。

【0039】また、環状構造を有するオレフィン系重合体の少なくとも一部にカルボキシル基及び/又は酸無水物を導入することにより、他の樹脂との相溶性を改良したり、トナー中の顔料の分散性を向上させることができる。かかるカルボキシル基及び/又は酸無水物の導入によって、トナーの紙やフィルム等の記録材（転写材）に対する接着性を向上させ定着性を増大することができる。

【0040】カルボキシル基及び/又は酸無水物の導入方法は、先ず最初に環状構造を有するオレフィン系重合体を調製し、その次にカルボキシル基及び/又は酸無水物を導入するという二段階の反応方法が有利である。

【0041】また、本発明に係るトナー組成物の結着樹脂は、カルボキシル基及び/又は酸無水物を α -オレフィン-環状オレフィン重合体に含有させてもよく、現像剤製造時の熱溶融混練工程において添加しても良い。

【0042】本発明において特に重要なことは、単に酸基を導入するだけではトナーとしての性能上不十分であって、トナーの酸価の値が2~80mg KOH/gであることが必須である。それゆえに、トナーの酸価の値は2~80mg KOH/gであり、好ましくは2~50mg KOH/gであり、より好ましくは5~40mg KOH/gである。2mg KOH/g以下の場合、定着性が劣る傾向が見られ、80mg KOH/gを超えた場合、定着ローラー上の飛び散りが生じやすく、細線の再現性が悪くなる。

(5)

特開2002-196535

10

クロヘキサジエン、ノルボルナジエン、テトラシクロデカジエン、ブタジエン等のジエンモノマーを加えて三元重合させることによる。

【0044】また、他の結着樹脂を併用することも可能である。結着樹脂としては公知のものがすべて使用可能であるが、例えばポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン重合体、スチレン-プロピレン重合体、スチレン-ビニルトルエン重合体、スチレン-ビニルナフタリン重合体、スチレン-アクリル酸メチル重合体、スチレン-アクリル酸エチル重合体、スチレン-アクリル酸ブチル重合体、スチレン-アクリル酸オクチル重合体、スチレン-メタクリル酸メチル重合体、スチレン-メタクリル酸エチル重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル重合体、スチレン-アクリロニトリル重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル重合体、スチレン-ビニルメチルケトン重合体、スチレン-ブタジエン重合体、スチレン-イソブレン重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン重合体、スチレン-マレイン酸重合体、スチレン-マレイン酸エステル重合体などのスチレン系重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

【0045】これらの場合、該 α -オレフィン-環状オレフィン重合体はトナー全体の30%以上含有していることが好ましい。30%未満の場合、着色剤が分散されにくく、大きなドメインで存在し、トナーが不均一となって、耐オフセット性の低下や、帯電性に分布を生じ、帯電量の低いトナーの増加による転写率の低下等の問題を発生しやすい。

【0046】さらに、本発明におけるトナーのキャリアへのスペントしにくさ、混色性、光透過性、耐定着ローラー汚染性が、これによってさらに好ましいレベルに向上するからである。

【0047】これら、他の樹脂を併用する場合に、トナーの酸価を2~80mg KOH/gにするために用いる成分としては、カルボキシル基、カルボン酸無水物、カ

BEST AVAILABLE COPY

11

酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水マレイン酸などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合して、他のモノマーと共重合させることにより所望の重合体を作ることができる。

【0048】本発明で用いることのできるカルボキシ基を含有するモノマーとしては、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような α 、 β -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類； n -ブテンルコハク酸モノブチル、 n -オクチルコハク酸モノメチル、 n -ブテンルマロン酸モノエチル、 n -ドデセニルグルタル酸モノメチル、 n -ブテンルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類；フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノブチルエステルなどのような芳香族ジカルボン酸のモノエステル類；などが挙げられる。

【0049】これらカルボキシ基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、少なくとも α -オレフィン系モノマーと環状オレフィン系モノマーとカルボキシ基及び／又は酸無水物基含有モノマーとを用いて合成する手段を用いることが可能である。

【0050】さらに、該カルボキシ基及び／又は酸無水物基を有している α -オレフィン-環状オレフィン共重合体は、カルボキシ基及び／又は酸無水物基含有モノマーによってグラフト変性されたグラフト変性共重合体でもよく、用いることができる。

【0051】本発明に用いられる結着樹脂は、架橋性モノマーを含有してもよいが特に限定されない。

【0052】架橋性モノマーとしては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。

【0053】例えば、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたシアクリレート化合物類が挙げられ、他のモノマー成分100質量%に対して0.001~0.05質量%の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現像特性が安定し、耐久性も向上する。

【0054】本発明のトナーは、有機金属化合物を含有させることも可能であって、このことによって、樹脂との相互作用により長期間にわたって帯電量が安定し、十

(7)

特開2002-196535

12

ーブから選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることであり、さらに好ましくは、該金属は、アルミニウム又はカルシウムであることである。これらによって、画像面積の大きい画像など、トナー消費量が多い場合においても更なる帯電の安定化が実現できる。

【0055】本発明に使用される定着方法は、特に限定されないが、たとえば、熱ロール定着方式のほか、固定設置された加熱体と、該加熱体に対向して圧接かつ、回転し、フィルム材を介して記録材を該加熱体に圧着させる加圧部材によりトナー像を記録材上に加熱定着するフィルム定着方式などを挙げることができる。

【0056】いずれの方式においても必要に応じて定着クリーニングの機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着の上ローラ或いはフィルムに供給する方式や、シリコンオイルを含浸した含浸ローラ、パッド、ウェップ等でクリーニングする方法が使用できる。シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン等が使用される。

【0057】本発明においては、色再現性、混色性、光透過性、定着性、耐久性を高めるべく着色剤を高度に分散させ、すなわちカラートナー粒子中の顔料粒子は、個数平均粒径0.7 μ m以下を有し、0.1~0.5 μ mの粒径を有する顔料粒子を60個数%以上含有し、0.8 μ m以上の粒径を有する顔料粒子を10個数%以下含有するよう、顔料粒子の分散粒径をコントロールすることによって、耐オフセット性向上と色再現性、混色性との両立を達成することができたものである。特に、本発明の α -オレフィン-環状オレフィンモノマー共重合体を結着樹脂として用いることによって、定着性と光透過性、混色性がいっそう優れていることが、見出された。

【0058】さらに、本発明者らは、トナー中の顔料粒子が均一に分散され、かつ上述の如き分散粒径がコントロールされている時に、前記結着樹脂から構成されるトナーを重ね合わせて用いてもあらゆる色調の再現を可能とし、理想的な減色混合法による色調を様々な濃度領域で実現できることを見出したものである。

【0059】すなわち、カラートナー粒子中の顔料粒子の個数平均粒径が0.7 μ mより大きいときは、基本的に十分に分散されていない顔料粒子が多く存在していることを意味し、これでは色再現性及びトランスペアレンシーフィルムの透明性が良好ではなく、さらに、トナー中の顔料粒子が不均一な状態で凝集体として存在していると、トナー粒子間での帯電のバラツキが顕著となり、

BEST AVAILABLE COPY

(8)

特開2002-196535

13

数%以上含有していることが好ましい。

【0061】特にマゼンタ、シアン、イエローの3色重ね合わせによる減色混合法においては、着色剤の有する分光反射特性を最大限に引き出せるよう、極力シャープな分散粒径分布を有していることが望ましい。

【0062】基本的に0.1 μ mより小さい微小粒径の顔料粒子は、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられ、良好な色再現性と優れたトランスペアレンシーフィルムの透明性を提供する。一方、0.5 μ mより大きな粒径の顔料粒子が多く存在していると、投影画像の明るさ及び彩かさが低下しやすい。

【0063】よって本発明においては、0.1~0.5 μ mの粒径の顔料粒子を60個数%以上、好ましくは65個数%以上、より好ましくは70個数%以上含有していることが好ましい。

【0064】さらに本発明においては、0.8 μ m以上の粒径の顔料粒子を10個数%以下含有していることを特徴とし、基本的には0.8 μ m以上の粒子は少ない方が好ましい。0.8 μ m以上の大きな粒径の顔料粒子が10個数%より多く含有している場合には、特に表面近傍にこのような大きな粒径の顔料粒子が多く存在していると、トナー表面からの脱離がしやすいことから、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種々の問題を引き起こしやすい。

【0065】また、トナーには着色剤が分散された状態で存在されているが、この着色剤の分散性向上のためには一つの方法として、大きなせん断力で分散させることが挙げられる。大きなせん断力で分散させるためには、樹脂の粘度を高くする必要がある。このためには樹脂に加える熱を少なくする必要があるが、本発明の特定の酸価を持つ α -オレフィン-環状オレフィン共重合体含有トナーにすることで、製造温度の自由度を広げることができる。

【0066】さらに、本発明の特定の酸価を持つ α -オレフィン-環状オレフィン共重合体含有トナーにすることで従来のトナーよりも顔料粒子の分散性が優れているため、従来の定着温度よりも低い定着温度で定着を行なって定着カラー画像のグロス値を低く設定しても、従来*

14

*と同等又はそれ以上の良好な色再現性及びトランスペアレンシーフィルムに定着したカラー画像の透明性を有する。

【0067】本発明の目的に適合する顔料粒子としては、従来公知の有彩色及びカーボンブラックなどの他、黒色~白色の公知の顔料が挙げられる。

【0068】たとえば、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBCが挙げられる。

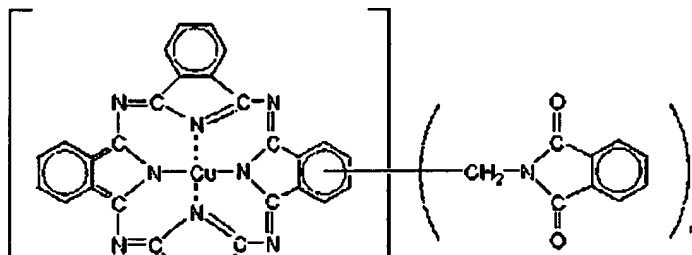
【0069】好ましくは、ポリ縮合アゾ系、不溶性アゾ系、キネクリドン系、イソインドリノン系、ペリレン系、アントラキノ系、銅フタロシアニン系の如き高耐光性の顔料が良い。

【0070】特に好ましいマゼンタ色の顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 146, 150, 163, 184, 185, 202, 206, 207, 209, 238; C. I. ピグメントバイオレット19; C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35が挙げられる。

【0071】特に好ましいシアン色の顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17; C. I. バットブルー6; C. I. アシッドブルー45又は下記式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタロイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0072】

【化1】



BEST AVAILABLE COPY

15

7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 81, 83, 93, 95, 97, 98, 109, 117, 120, 137, 138, 139, 147, 151, 154, 167, 173, 180, 181, 183, C. I. バットイエロー 1, 3, 20 が挙げられる。

【0074】本発明においては、上記の着色剤の公知の製造工程における過工程前の顔料スラリーから、ただの一度も乾燥工程を経ずして得られたペースト状顔料が、一度乾燥させた粉末の顔料粒子を水系にもどしてペースト状にしたものよりも好ましい。

【0075】イエロー色の顔料の含有量としては、OH P フィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂 100 質量部に対して 12 質量部以下であり、好ましくは 0.5 ～ 7 質量部が好ましい。12 質量部を超えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、また画像としては人間の肌色の再現性に劣る。

【0076】その他のマゼンタトナー及びシアントナーについては、マゼンタ色の顔料又はシアン色の顔料の含有量は、結着樹脂 100 質量部に対しては 15 質量部以下、より好ましくは 0.1 ～ 9 質量部が好ましい。

【0077】本発明のトナーは、トナー粒子及び外添剤の混合物によって構成されていることが良く、この外添剤としては、例えば、トナーの流動性を向上させるための、流動性向上剤が挙げられる。流動性向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、添加前に比べて流動性が増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。

【0078】例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の如き脂肪酸金属塩；酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末の如き金属酸化物または、上記金属酸化物を疎水化処理した粉末；及び湿式製法シリカ、乾式製法シリカの如きシリカ微粉末または、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルの如き処理剤により表面処理を施した表面処理シリカ微粉末が挙げられる。

【0079】更に、本発明のトナーには、コロイダルシ*40

$$\text{酸価} = \text{KOH (m l 数)} \times f \times 56.1 / \text{試料質量} \quad \cdots (1)$$

(式中、f は N/10 KOH のファクターを示す。)

【0088】(2) 粒度分布の測定
測定装置としては COULTER MULTISIZER II (コールター社製) に、個数分布、体積分布を

(9)

特開 2002-196535

16

* リカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動化剤や、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム等の脂肪酸金属塩からなる滑剤を添加することもできる。

【0080】更に、本発明のトナーは磁性粉、酸化チタン、アルミナなどの無機微粒子、樹脂粒子などを混入させて使用することもできる。

【0081】本発明のトナーは、二成分系現像剤又は一成分系現像剤として用いることが可能である。

【0082】本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合は、使用されるキャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金または酸化物及び磁性フェライトなどが使用できる。またその製造方法として特別な制約はない。

【0083】上記キャリアの表面を樹脂で被覆する系は、特に好ましい。その方法としては、樹脂等の被覆材を溶解剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に被覆材の粉体をキャリアと混合して被覆する方法の如き、従来公知の方法がいずれも適用できる。

【0084】本発明のトナーと混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1 ～ 15 質量%、好ましくは 2 ～ 13 質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が 1 質量%未満では画像濃度が低くなり、15 質量%を超えるとカブリや膜内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短縮しがちである。

【0085】本発明に係る測定法は以下に示す通りである。後述の実施例もこれらの方法に基づいている。

【0086】(1) 酸価の測定法
サンプル 2 ～ 10 g を 200 ～ 300 ml の三角フラスコに秤量し、メタノール：トルエン = 30 : 70 の混合溶媒約 50 ml 加えてサンプルを溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1 % のブロムチモルブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定された N/10 苛性カリアルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量から次の計算式 (1) に従って酸価を求める。

【0087】

好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1 ～ 5 ml 加え、更に測定試料を 2 ～ 20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1 ～ 3 分散処理を行い前記 COULTER MULTISIZER I

BEST AVAILABLE COPY

(10)

特開2002-196535

17

18

する)を求めた。

【0089】(3)分子量の測定

重量平均分子量(Mw)は、GPC-150C(WATERS社製)を用い、カラムとしてSHODEX HT-806を使用。溶媒として0.1%のアイオノールを添加した。o-ジクロロベンゼン、温度=135℃、流速=1ml/minの条件で測定されたものである。*

<実施例1>

・樹脂1

・プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られた

ポリエステル樹脂

・C. I. ピグメントブルー15:3

・ジターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物

(荷電制御剤)上記の処方で十分ヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し押練機で温度を100℃に設定し熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で20μm以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における体積平均径が6.0μmになるように選別してシアントナー粒子(分級品)を得た。

【0092】流動性向上及び帯電特性付与を目的として、S1系化合物で疎水化処理したアルミナ微粉末をシアントナー粒子100質量部に1.5質量部外添し、トナー1とした。得られたシアントナーの重量平均粒径は6.0μmであった。

【0093】このトナー7.0質量部に対し、シリコン樹脂コートMn-Mgフェライトキャリアを、総量100質量部になるように混合し二成分系現像剤とした。二成分系現像剤中のトナー濃度は6.0質量%にした。

【0094】この二成分系現像剤を、キヤノン製、カラーレーザーコピー1130改造機のシアン現像器に用いて複写試験を行った。

【0095】上記機種で未定着画像を得た後、2種の外部定着器を用いて定着画像を得た。本実施例中においては、特に条件の記載がないものについては、定着器(1)を用いた結果を記した。

【0096】次に、定着手段について説明する。

【0097】定着器(1):図1は定着器の構成を示す一例の図である。1は定着ローラで、該定着ローラには加圧ローラ4が圧接して定着ローラ1との間にニップ部を形成しつつ従動回転を行うようになっている。該定着ローラ1は中空筒体の形態をなし、中空空間にはハロゲンヒータ7が内蔵され、定着に必要な熱供給がなされる。加圧ローラ4もハロゲンヒータにより加熱される。

*【0090】

【実施例】(樹脂-1~10)オートクレーブ中に、表1に示す結着樹脂のモノマーを用いて、重合を行い、未反応のモノマーを除去してポリマースラリーからポリマーをろ別し、洗浄、乾燥して、表1に示す本発明の樹脂1~樹脂10を得た。

【0091】

70質量部

30質量部

5質量部

4質量部

度のジメチルシリコンゴムのLTVタイプの弾性層を2.5mm設け、その上にPFAチューブ層を50μm設けたものを用いた。

【0100】この複写試験において、初期画像を得たが、原稿に極めて忠実に良好であった。

【0101】さらに10.0万枚の耐久後でもカブリのないオリジナルを忠実に再現するシアン色画像が得られ、再現性に優れていた。複写機内での搬送、現像剤濃度検知も良好で安定した画像濃度が得られた。

【0102】低温低湿下(15℃/10%RH)、高温高湿下(32.5℃/85%RH)の各環境下で帯電量測定を行ったが、きわめて環境依存性の少ないものとなり、その環境による帯電量は1.20であった。

【0103】実施例1において、耐久初期の画像濃度は1.76(マクベス反射濃度)であった。

【0104】-評価内容-

以下に評価方法について、具体的に述べる。

【0105】(1)(初期および耐久)画像濃度
前述の試験機によって画出しを行い、初期および10万枚後の画像濃度をマクベス濃度測定器により測定した。初期の画像濃度の値、および、初期から10万枚画出し中の画像濃度の変動幅を「◎~×」で表5に示した。変動幅については両環境で最も悪い(大きい)値を示す。

◎:変動幅0以上0.1未満

○:変動幅0.1以上0.2未満

△:変動幅0.2以上0.3未満

×:変動幅0.3以上

【0106】(2)カブリ

白画像上に生じたカブリを「リフレクトメーター」(東京電色社製)により測定した。定着器通過の白地部分の白色度と定着器通過前の転写紙の白色度の関係から、カブリ(%)を算出し、画像汚れを評価した。初期および

BEST AVAILABLE COPY

(11)

特開2002-196535

19

【0107】(3) トナー保存性
トナー10gを50mlのポリカップに入れ、50℃の恒温槽に7日間安置し、その時のトナーのブロッキングの程度を評価した。

◎：変わらない。

○：流動性が僅かに劣る。

△：僅かに固まりが見られるがすぐにほぐれる。実用可。

×：塊ができ、実用不可。

【0108】(4) ハーフトーン再現性
ハーフトーンの再現性は、低温低湿下、写真画像を複写し、それを目視で評価した。評価基準を以下に示す。

◎（非常に良好）：写真画像を、忠実に再現できる。

○（良好）：滑らかさにやや欠けるが、写真画像を良く再現できる。

△（可）：写真画像の再現において、滑らかさに欠ける。

×（不可）：写真画像の再現ができていない。

【0109】(5) トナースペント

10万複写後の現像剤から洗浄剤を用いてトナーを分離し、キャリアのみを取り出す。この洗浄キャリア20gから、20ccのメチルエチルケトンを用いて、撹拌したフッ素樹脂とスペントしたトナー成分を抽出する。未使用のキャリアについても同様の処理を行った。この液を100mlとなるように希釈し、分光光度計を用いて500nmで透過率を測定した。未使用キャリアとの透過率の差により判断した。

7%未満；◎：7%以上14%未満；○：14%以上21%未満；△：21%以上；×

【0110】(6) フィルミング評価

10万枚複写後の感光体を目視で観察し、フィルミングの有無を評価。

◎：フィルミング発生全く認められず。

○：付着物痕跡僅かに有り、画像への影響なし。

△：付着物痕跡有り、画像への影響なし。

×：フィルミング発生、画像への影響有り。

【0111】定着性評価：以下の定着性評価結果は、2つの環境における悪いレベルの方（最悪値）を比較した。

【0112】(7) 画像飛び散り

1万枚及び2万枚め定着時に細線画像（7本/1mm）を定着し、その解像度をルーペを用いて評価した。トナーが飛び散り、解像度が落ちた度合いについて確認した。（判別可能なライン数、縦方向のライン横方向のラインそれぞれ10カ所の平均値、1万枚及び2万枚めの

20

【0113】(8) ベタ画像汚れ

ベタ画像（同一画像濃度）を60枚連続で定着し、つぎに定着した白紙上における紙上の汚れをルーペ（30倍）にて評価した。

○（良好）：付着物はほとんど見られない。

△（可）：付着物は極めて少なく、画像も問題ないレベル。

×（不可）：付着物が多く、画像欠陥を生じる可能性がある。

10 【0114】(9) 定着ローラー（フィルム）汚れ
定着試験終了後、定着ローラー表面への異物の付着の様子に基づいて、定着ローラー（実施例28、および比較例5においては、定着フィルム表面）の耐久性への影響について評価を行った。

◎（非常に良好）：付着物はほとんど見られず、画像上も影響が小さい。

○（良好）：付着物はほとんど見られず、画像品位の変化が少ない。

△（可）：付着物は極めて少なく、画像も問題ないレベル。

×（不可）：付着物が多く、画像欠陥を生じる。

【0115】(10) 定着ローラー（フィルム）傷
耐久試験終了後に定着ローラー表面（実施例28、および比較例5においては、定着フィルム表面）の様子を表面粗さ計を用いて初期の状態からの表面粗さの変化 ΔR_a を測定した。

◎：1.5 μ m未満

○：1.5～2.3 μ m

△：2.4～3.2 μ m

30 ×：3.3 μ m以上

【0116】(11) トランスペアレンシー透過画像評価

トランスペアレンシーシート画像の透過率は以下の如く評価した。

【0117】転写材としてトランスペアレンシーシート（CG3700：3M製）上に温度23℃/湿度65%RHの環境下で、階調を有する未定着トナー画像を得た。得られたものを外部定着器にて、定着画像を得た。

40 【0118】得られた定着画像の画像濃度0.4～0.6の箇所の透過率を測定した。

【0119】透過率の測定は、島津自己分光光度計UV2200（島津製作所社製）を使用し測定した。そして、トランスペアレンシーシート単独の透過率を100%とし、600nmでの最大吸収波長における透過率を測定した。

BEST AVAILABLE COPY

(12)

特開2002-196535

21

22

【0121】＜実施例2～27、および比較例1～4＞
トナーを表2、表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様に評価を行って、表5、6および7に示す結果を得た。

* 器を図2に示すものに変更し、トナーを表2、表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様に評価を行って、表5、6および7に示す結果を得た。

【0123】

【0122】＜実施例28、および比較例5＞外部定着*

【表1】

| | 組成 | 質量比 | 重量平均分子量(Mw) |
|-------|--------------|-------|-------------|
| 樹脂 1 | スチレン/メタクリレート | 70/30 | 28000 |
| 樹脂 2 | ↑ | 90/10 | 31000 |
| 樹脂 3 | ↑ | 40/60 | 29000 |
| 樹脂 4 | ↑ | 20/80 | 28000 |
| 樹脂 5 | スチレン/メタクリレート | 70/30 | 32000 |
| 樹脂 6 | ↑ | 95/4 | 28000 |
| 樹脂 7 | ↑ | 40/60 | 24000 |
| 樹脂 8 | ↑ | 20/80 | 26000 |
| 樹脂 9 | アクリル/メタクリレート | 70/30 | 24000 |
| 樹脂 10 | ↑ | 20/80 | 31000 |

【0124】

※ ※ 【表2】

| | 使用樹脂 1 | 使用樹脂 2 | 着色剤 | 荷電剤(添加) |
|------|-----------|----------|---------------|------------------|
| 例 1 | 樹脂 1(70) | 樹脂 2(30) | C.I. 26.10(1) | アクリル酸メタクリレート(10) |
| 例 2 | 樹脂 1(70) | 樹脂 3(30) | ↑ | ↑ |
| 例 3 | 樹脂 1(50) | 樹脂 4(50) | ↑ | ↑ |
| 例 4 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 5 | 樹脂 1(70) | 樹脂 5(30) | C.I. 26.10(1) | アクリル酸メタクリレート(10) |
| 例 6 | ↑ | ↑ | C.I. 26.10(1) | ↑ |
| 例 7 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 8 | ↑ | ↑ | C.I. 26.10(1) | アクリル酸メタクリレート(10) |
| 例 9 | ↑ | ↑ | ↑ | アクリル酸メタクリレート(10) |
| 例 10 | ↑ | ↑ | ↑ | アクリル酸メタクリレート(10) |
| 例 11 | 樹脂 1(20) | 樹脂 6(80) | ↑ | アクリル酸メタクリレート(10) |
| 例 12 | 樹脂 2(70) | 樹脂 7(30) | ↑ | ↑ |
| 例 13 | 樹脂 3(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 14 | 樹脂 4(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 15 | 樹脂 5(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 16 | 樹脂 6(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 17 | 樹脂 7(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 18 | 樹脂 8(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 19 | 樹脂 9(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 20 | 樹脂 10(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 21 | 樹脂 1(70) | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 22 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 23 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 24 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 25 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 26 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 27 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 28 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 29 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 30 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 例 31 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |

【0125】

40 【表3】

BEST AVAILABLE COPY

(13)

特開2002-196535

23

24

| | 原料固形 平均粒径 (μm) | 0.1~0.5 μm の 原料粒子 (個数%) | 0.8 μm 以上の 原料粒子 (個数%) | 酸価 (mgKOH/g) |
|------|-----------------------------------|--|--|-----------------|
| 1-1 | 0.45 | 76 | 3.2 | 12 |
| 1-2 | 0.45 | 77 | 3.5 | 11 |
| 1-3 | 0.42 | 74 | 3.2 | 14 |
| 1-4 | 0.45 | 75 | 3.6 | 13 |
| 1-5 | 0.44 | 73 | 3.4 | 11 |
| 1-6 | 0.43 | 75 | 3.1 | 14 |
| 1-7 | 0.45 | 77 | 3.2 | 12 |
| 1-8 | 0.45 | 74 | 3.0 | 10 |
| 1-9 | 0.43 | 74 | 3.3 | 14 |
| 1-10 | 0.44 | 75 | 3.2 | 13 |
| 1-11 | 0.42 | 73 | 3.5 | 12 |
| 1-12 | 0.45 | 71 | 3.1 | 11 |
| 1-13 | 0.44 | 77 | 3.2 | 12 |
| 1-14 | 0.41 | 75 | 3.0 | 13 |
| 1-15 | 0.42 | 74 | 3.2 | 14 |
| 1-16 | 0.45 | 76 | 3.6 | 13 |
| 1-17 | 0.42 | 75 | 3.4 | 12 |
| 1-18 | 0.45 | 75 | 3.1 | 13 |
| 1-19 | 0.45 | 76 | 3.1 | 13 |
| 1-20 | 0.44 | 76 | 3.3 | 13 |
| 1-21 | 0.47 | 82 | 18.9 | 12 |
| 1-22 | 0.68 | 41 | 27.1 | 11 |
| 1-23 | 2.6 | 22 | 45.1 | 11 |
| 1-24 | 0.40 | 78 | 3.2 | 7.8 |
| 1-25 | 0.44 | 77 | 3.1 | 45 |
| 1-26 | 0.42 | 78 | 3.2 | 2.5 |
| 1-27 | 0.44 | 75 | 3.4 | 77 |
| 1-28 | 0.42 | 72 | 2.9 | 0.2 |
| 1-29 | 0.45 | 70 | 3.0 | 105 |
| 1-30 | 0.44 | 76 | 3.2 | 75 |
| 1-31 | 0.45 | 74 | 2.9 | 74 |

【0126】

【表4】

BEST AVAILABLE COPY

(14)

特開2002-196535

26

25

実施例および比較例使用バー

| 実施例及び比較例 | 使用バー |
|----------|-------|
| 実施例 1 | バー 1 |
| 実施例 2 | バー 2 |
| 実施例 3 | バー 3 |
| 実施例 4 | バー 5 |
| 実施例 5 | バー 6 |
| 実施例 6 | バー 7 |
| 実施例 7 | バー 8 |
| 実施例 8 | バー 9 |
| 実施例 9 | バー 10 |
| 実施例 10 | バー 11 |
| 実施例 11 | バー 12 |
| 実施例 12 | バー 13 |
| 実施例 13 | バー 14 |
| 実施例 14 | バー 15 |
| 実施例 15 | バー 16 |
| 実施例 16 | バー 17 |
| 実施例 17 | バー 18 |
| 実施例 18 | バー 19 |
| 実施例 19 | バー 20 |
| 実施例 20 | バー 21 |
| 実施例 21 | バー 22 |
| 実施例 22 | バー 23 |
| 実施例 23 | バー 24 |
| 実施例 24 | バー 25 |
| 実施例 25 | バー 26 |
| 実施例 26 | バー 27 |
| 実施例 27 | バー 4 |
| 実施例 28 | バー 1 |
| 比較例 1 | バー 28 |
| 比較例 2 | バー 29 |
| 比較例 3 | バー 30 |
| 比較例 4 | バー 31 |
| 比較例 5 | バー 31 |

【0127】

【表5】

10

20

30

BEST AVAILABLE COPY

(15)

特開2002-196535

27

28

評価結果

| | 画像速度/変動 | 32'1 | 11-保存性 | ページ再現性 | 1-スベント |
|--------|---------|------|--------|--------|--------|
| 実施例 1 | 1.78/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 2 | 1.76/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 実施例 3 | 1.76/◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例 4 | 1.72/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 5 | 1.76/◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例 6 | 1.68/◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例 7 | 1.78/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 8 | 1.68/◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |
| 実施例 9 | 1.71/○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 実施例 10 | 1.78/○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 実施例 11 | 1.72/◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例 12 | 1.78/○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例 18 | 1.68/○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例 14 | 1.71/○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例 15 | 1.68/○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例 16 | 1.68/○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例 17 | 1.62/○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例 18 | 1.69/○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 実施例 19 | 1.50/○ | △ | ○ | △ | ○ |
| 実施例 20 | 1.65/○ | ○ | △ | △ | ○ |
| 実施例 21 | 1.54/○ | △ | △ | △ | ○ |
| 実施例 22 | 1.50/○ | △ | △ | △ | ○ |
| 実施例 28 | 1.77/○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例 24 | 1.69/○ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 25 | 1.78/○ | △ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例 26 | 1.54/○ | ◎ | ○ | △ | △ |
| 実施例 27 | 1.82/○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 28 | 1.73/◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例 1 | 1.60/△ | △ | ○ | △ | ○ |
| 比較例 2 | 1.32/× | × | × | × | × |
| 比較例 3 | 1.66/- | △ | △ | × | × |
| 比較例 4 | 1.43/△ | △ | × | △ | × |
| 比較例 5 | 1.88/△ | △ | × | △ | × |

【0128】

【表6】

BEST AVAILABLE COPY

(16)

特開2002-196535

29

30

評価結果

| | 741シナ | 文字 飛び散り | 4'9画像 汚れ | 定着0-5- 汚れ | 定着0-5- 傷 |
|-------|-------|------------|-------------|--------------|-------------|
| 実施例1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例2 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例3 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例4 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例7 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例8 | ◎ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例9 | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例10 | △ | ◎ | △ | △ | ◎ |
| 実施例11 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例12 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例13 | △ | ○ | △ | △ | ◎ |
| 実施例14 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 実施例15 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例16 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例17 | △ | ○ | △ | △ | ◎ |
| 実施例18 | △ | △ | △ | △ | ○ |
| 実施例19 | △ | ○ | △ | △ | △ |
| 実施例20 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例21 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 実施例22 | △ | △ | △ | △ | ○ |
| 実施例23 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| 実施例24 | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 実施例25 | ○ | △ | ○ | ○ | △ |
| 実施例26 | △ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例27 | ○ | △ | ○ | ○ | ◎ |
| 実施例28 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 比較例1 | △ | △ | △ | △ | × |
| 比較例2 | × | × | △ | △ | × |
| 比較例3 | × | × | △ | △ | ／ |
| 比較例4 | × | × | × | × | △ |
| 比較例5 | × | × | × | △ | × |

【0129】

【表7】

BEST AVAILABLE COPY

(17)

特開2002-196535

31
評価結果

| | トナー付着部評価 |
|--------|----------|
| 実施例 1 | ◎ |
| 実施例 2 | ◎ |
| 実施例 3 | ◎ |
| 実施例 4 | ◎ |
| 実施例 5 | ◎ |
| 実施例 6 | ◎ |
| 実施例 7 | ◎ |
| 実施例 8 | ◎ |
| 実施例 9 | ◎ |
| 実施例 10 | ○ |
| 実施例 11 | ◎ |
| 実施例 12 | ◎ |
| 実施例 13 | ◎ |
| 実施例 14 | ◎ |
| 実施例 15 | ◎ |
| 実施例 16 | ◎ |
| 実施例 17 | ◎ |
| 実施例 18 | ◎ |
| 実施例 19 | ◎ |
| 実施例 20 | ○ |
| 実施例 21 | ○ |
| 実施例 22 | △ |
| 実施例 23 | ◎ |
| 実施例 24 | ◎ |
| 実施例 25 | ◎ |
| 実施例 26 | ◎ |
| 実施例 27 | ○ |
| 実施例 28 | ○ |
| 比較例 1 | △ |
| 比較例 2 | × |
| 比較例 3 | × |
| 比較例 4 | △ |
| 比較例 5 | × |

32

*【0130】

【発明の効果】本発明においては、結着樹脂として α -オレフィン-環状オレフィン共重合体を主成分とする特定の酸価を有するトナー粒子を用いることによって、摩擦帯電性、定着性、複色性、光沢性に優れており、さらに高画像濃度かつ彩度が高く透明性に優れた画像形成が可能である。また、耐トナースペント性を持ち、耐久性が高く、貯蔵安定性が十分である。定着ローラーへの巻き付きを発生することのないオフセット防止効果があり、さらに装置の省電力化、小型化、高速化に寄与することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に用いた外部定着器の断面概略図である。

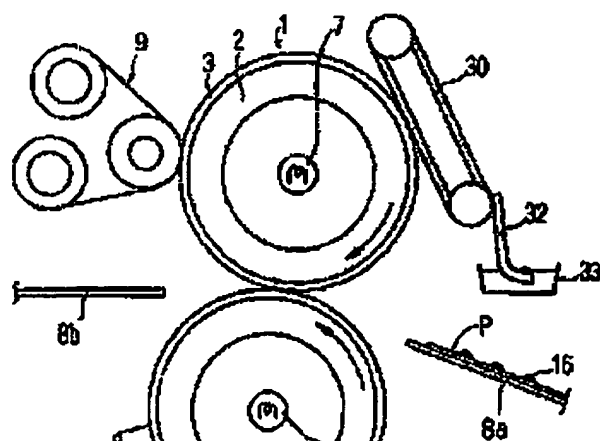
【図2】実施例に用いた他の例の外部定着器の断面概略図である。

【符号の説明】

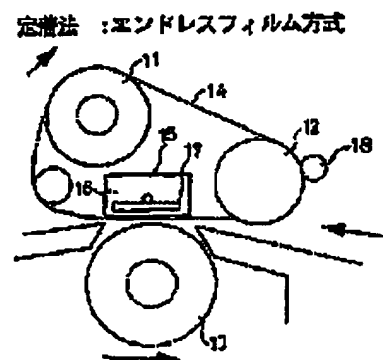
- 1 定着ローラー
- 4 加圧ローラー
- 7 ヒータ（発熱手段）
- 9 ウェブ
- 30、32、33 オイル供給機構
- P 記録紙（シート状の転写材）
- 11 駆動ローラー
- 12 フィルム搬送ローラー
- 13 加圧ローラー
- 14 定着フィルム
- 17 低熱容量線状加熱体
- 18 オイル含浸ローラー

* 30

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

(18)

特開2002-196535

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

キーワード(参考)

3 8 1

BEST AVAILABLE COPY